

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-168698

⑤ Int.Cl.⁴C 11 D 3/386
C 12 N 9/96

識別記号

庁内整理番号

6660-4H
7421-4B

④ 公開 昭和61年(1986)7月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤ 発明の名称 洗剤用複合酵素粒剤

② 特 願 昭60-8439

③ 出 願 昭60(1985)1月22日

⑦ 発 明 者 小 野 打 喬 東京都世田谷区上馬4-18-20
⑦ 発 明 者 波々伯部 自克 東京都世田谷区等々力3-20-9
⑦ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑦ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

洗剤用複合酵素粒剤

2. 特許請求の範囲

1. プロテアーゼを含有する核部分を、リパーゼおよび／またはアミラーゼを含有する殻部分で被覆してなることを特徴とする洗剤用複合酵素粒剤。

2. 核部分が、複合酵素粒剤に対して

- (a) 2～40重量%のプロテアーゼ、および
(b) 0.5～20重量%の水溶性カルシウム塩の成分を含有する特許請求の範囲第1項に記載の洗剤用複合酵素粒剤。

3. 殻部分が、複合酵素粒剤に対して

- (c) 2～40重量%のリパーゼおよび／またはアミラーゼ、および
(d) 0.5～30重量%の非イオン界面活性剤の成分を含有する特許請求の範囲第1項に記載の洗剤用複合酵素粒剤。

4. 殻部分を、更に保護層で被覆してなる特許

請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の洗剤用複合酵素粒剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は洗剤用複合酵素粒剤、詳しく言えば酵素失活の抑制された、プロテアーゼ、リパーゼおよび／またはアミラーゼを含有する洗剤用複合酵素粒剤に関する。

〔従来の技術〕

衣類の着用による汚れは、人体部位により多少異なるが、有機汚垢中に脂質が40～70%、タンパク質が10～40%存在する。また食品等による汚れには多量のデンプン質が含まれることが多い〔フレクナンスジャーナル、巻42、43～50頁(1980)〕。これらの汚れは界面活性剤とビルダーを組合せた通常の洗剤を用いた洗浄では不十分の場合があるが、酵素を併用すると洗浄の効果が著しく向上することが知られている〔繊維製品消費科学、Vol.11、巻5、280～290頁(1970)〕。酵素のうち、タン

パク質を分解するプロテアーゼを配合した洗剤は既に定着しており〔フレグナンスジャーナル 42, 89～95頁(1982)〕、本出願人もプロテアーゼの失活が抑制された粒状酵素組成物等を提案している(特願昭59-155188号)。

デンプン質分解酵素のアミラーゼ、脂質分解酵素のリパーゼを配合した洗剤についてもその効果が確認されている〔第15回洗浄に関するシンポジウム、リパーゼによる油脂汚れの洗浄に関する研究第6報、日本油化学協会(昭和58年10月18日)〕。

従つて、プロテアーゼに加えて、リパーゼ、アミラーゼ等の酵素を配合した複合酵素洗剤は極めて有用である。

複合酵素製剤は、従来単一酵素製剤の場合と同様の技術により調製されている。例えば単一酵素製剤の場合には原料酵素としての乾燥酵素粉末あるいは濃縮酵素液と、セルローズ粉末、食塩粉末、結合剤等を造粒機を用いて造粒しているが(特公昭58-26315号)、複合酵素製剤

の場合にも、異種の酵素を混合して調製した乾燥混合酵素粉末あるいは濃縮混合酵素液を用いて製剤が作られている。

このようにして製造される従来の複合酵素製剤には以下のような問題がある。

(1) プロテアーゼはタンパク質を分解するが、酵素も一種のタンパク質であるから、プロテアーゼはリパーゼ、アミラーゼ等をも分解する。従つて、単にプロテアーゼに他の酵素を混合して調製した酵素原末あるいは酵素濃縮液を用いて造粒した場合、リパーゼ、アミラーゼ等の一部が造粒中にプロテアーゼにより分解されて失活し、充分その機能を発揮し得ないことがある。すなわちプロテアーゼと他の酵素とを混合して調製した酵素粉末あるいは酵素濃縮液を用いて造粒した酵素製剤は、高温、高湿の条件で保存すると、粒剤内に吸収された水分により酵素が一部失活状態となり、添加したリパーゼあるいはアミラーゼがプロテアーゼによつて一部分解され、酵素力

価が著しく減少する場合がある。これが複合酵素製剤を洗剤に配合して保存するときに酵素力価の減少を来す原因であり、計画された酵素の効果が不充分となり、洗浄力が低下することになる。

(2) 酵素製剤においては、保存中の酵素力価の減少を防止するために、酵素を安定化する対策が取られているが、安定化の条件は酵素によつて異なる。従つて、異種の酵素を単に混合して調製した酵素原末あるいは酵素濃縮液を用いた場合には必ずしも各々の酵素の安定保存に適した条件で造粒することはできず、各酵素の最大公約数的な条件で造粒しているのが実状である。

(3) プロテアーゼは人体の粘膜に対して炎症を起す場合があり〔FDA, PB204118(1971)〕、従つてプロテアーゼを含む酵素製剤は、プロテアーゼの粒塵が可及的に少ないことが要望されている。低発塵性の酵素製剤については種々の提案があり〔例えば、フレグナンスジ

ャーナル 42, 43～50頁(1980)〕、プロテアーゼの発塵量はかなり低下しているが、完全とは云い難い状況である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、プロテアーゼによる他の酵素の分解が起らず、長期間にわたつて各酵素がそれぞれの力価を保持し、かつプロテアーゼの発塵の無い洗剤用複合酵素粒剤を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明者等は、プロテアーゼを含有する核を他の酵素の層で被覆する構造とすることによつて前記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、アミラーゼを含有する核部分を、リパーゼおよび/またはアミラーゼを含有する殻部分で被覆し、更に所望により表面に保護層を設けてなる洗剤用複合酵素粒剤である。

以下、本発明の洗剤用複合酵素粒剤の各部分

について説明する。

核部分

核部分には、洗剤としての使用条件下で活性なプロテアーゼを含有せしめる。プロテアーゼとしては、例えばスプテリシンカールスベルグ、スプテリシンBPN、API-21（特開昭58-134990号参照）等が適している。これらの酵素の使用量は酵素力価によつて異なるが、一般の酵素粉末として複合酵素粒剤に対して2~40重量%用いられる。

また核部分には、必須成分としてプロテアーゼ安定化のために水溶性カルシウム塩を、複合酵素粒剤に対して0.5~20重量%含有せしめる。カルシウム塩としては全く水に溶けないもの以外であれば何れのカルシウム塩も用いることが出来るが、その中から特に好ましいものを例示として示せば、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、コハク酸カルシウム等

することも出来る。

更に(3)洗剤としての使用時に溶解性を促進させるための崩壊剤または増量剤として水溶性のアルカリ金属塩が20~90重量%まで用いられる。このようなアルカリ金属塩としては、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、クエン酸2ナトリウム、クエン酸1ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。

また(4)造粒性や得られた粒剤中の酵素の安定剤として失活酵素蛋白質、培養、分離工程で活性酵素と共に得られる蛋白質その他の蛋白質、例えば大豆タンパク、大豆カゼイン、ミルクカゼイン等を使用してもよい。

(5)その他増白剤としての TiO_2 等、結合剤としてのカルボキシメチルセルロース等、コーティング剤としてのポリエチレングリコール等も適宜使用される。

殻部分

殻部分には洗剤用として一般に用いられてい

を挙げることが出来る。

その他の添加成分として、核部分には上記の必須成分に加えて、所望により酵素の安定性に悪影響を及ぼさない他の成分をも使用することができる。このような成分としては、まず(1)造粒性を改善するために、また粒剤中での酵素の安定性の向上を補助するために非イオン性界面活性剤を含有せしめることができる。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレン（またはプロピレン）アルキル、アルケニルまたはフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（またはプロピレン）高級脂肪酸エステル等が挙げられる。

また(2)造粒性の改善および粒剤中での酵素の安定性向上を目的として、平均炭素数10~20の α -オレフィンより得られる α -オレフィンスルホン酸のナトリウム塩（慣用名AOS）および/または平均炭素数が8~20のアルコールより得られる硫酸アルキルポリオキシエチレンのナトリウム塩（慣用名AES）を適量使用

するリパーゼ含有酵素粉末、 α -アミラーゼ含有酵素粉末等が、複合酵素粒剤の総重量に対して2~40重量%使用される。また必須成分として造粒性の改善および酵素の安定性向上のために前記核部分で述べた非イオン界面活性剤が複合酵素粒剤に対して0.5~30重量%用いられる。

更にその他の添加成分として、前記核部分で述べた水溶性カルシウム塩、水溶性アルカリ金属塩、各種タンパク質類、漂白剤、結合剤等も適宜使用される。

保護層

前記の核部分を殻部分で被覆した構造に、更に保護層を設けることによつて、複合酵素粒剤の保存性を高めることができる。保護層は、例えばチタニア（ TiO_2 ）やタルク等をポリエチレングリコール水溶液に添加して、殻部分の周囲にコーティングし乾燥して設けることができる。

本発明の複合酵素粒剤の用途は洗剤に対する添加剤に限られず、単独でしみ抜き剤としても使用することができる。添加剤として使用する場

合には予め洗剤に混合する方法のほか、洗濯機の洗浄中における添加剤として使用してもよい。
〔実施例〕

以下、実施例および比較例によつて本発明の洗剤用複合酵素粒剤を説明する。

実施例 1

プロテアーゼ API-21 含有酵素粉末 (酵素力価 95n Katal/μg) : 500 g
微粉砕した硫酸カルシウム・2水和物 : 60 g
クエン酸ソーダ・2水和物 : 200 g
硫酸ナトリウム・10水和物 : 600 g
ポリオキシエチレンラウリルエーテル粉末 : 80 g

を奈良機械社製混合造粒機 LMA-10 型に投入し、200 rpm の回転速度で 3 分間混合後、若干の蒸留水および 1 % カルボキシメチルセルローズ水溶液 140 ml を加えつつ攪拌速度 420 rpm にて造粒した。

このようにして得られた湿潤粒剤を流動床乾燥機で水分 3 % となるまで乾燥し、次に JIS 規

定乾燥機で水分 2 ~ 3 % になるまで乾燥した。このようにして得た粒度 0.5 ~ 1.0 mm の粒剤 (約 1.1 kg) の酵素力価はプロテアーゼについては 17.5 n Katal/μg、リパーゼについては 12 u/μg であった。なおプロテアーゼの力価の測定は特開昭 58-134990 号に記載の方法を使用し、またリパーゼの力価の測定は酵素利用ハンドブック (小崎道雄監修, 地人書館, 昭和 55 年 6 月) 230 ~ 233 頁記載の方法を使用して行つた。

実施例 2

実施例 1 と同様に、下記組成

プロテアーゼ API-21 含有酵素粉末 (酵素力価 95n Katal/μg) : 500 g
硫酸ナトリウム・10水和物 : 800 g
微粉砕した硫酸カルシウム・2水和物 : 70 g
大豆カゼイン : 50 g

の混合物を混合造粒機に投入し、若干の蒸留水を加えながら造粒した。

水分が 3 % となるまで乾燥後、分級して得た 0.3 mm ~ 0.5 mm の粒剤 700 g を遠心流動型コー

テイング機で分級して粒度 0.3 mm ~ 0.5 mm の粒剤 850 g を得た。次に、この乾燥粒剤 600 g を遠心流動型コーティング機 (フロイント産業社製 CF-360) に入れ、250 rpm で回転流動させながら、導入空気温度を 35 °C に調節し、下記組成
リパーゼ含有酵素粉末 (力価 47 u/μg) : 300 g
大豆蛋白粉末 (100 メツシュ以下) : 50 g
硫酸ナトリウム・10水和物 (100 メツシュ以下) : 30 g
ポリオキシエチレンラウリルエーテル粉末 : 30 g

のリパーゼ含有混合粉末をバインダー (PEG 4000 13 % 水溶液 320 g) と共に少量ずつ添加して粒剤の周囲に均一にコーティングした。コーティング粒剤を流動乾燥機で水分約 3 % になるまで乾燥した後、再び遠心流動型コーティング機に投入し、チタニア (TiO₂, 200 メツシュ以下) 35 g、タルク 5 g の混合物粉末を PEG 6000 10 % 水溶液 100 g と共に少量ずつ添加し粒剤の周囲に均一にコーティングし、更に流

テイング機を用いて下記組成

α アミラーゼ含有酵素粉末 (液化力 2800 Lj/g) : 400 g
硫酸ナトリウム・10水和物 (100 メツシュ以下) : 50 g
クエン酸ソーダ・2水和物 (100 メツシュ以下) : 30 g

微粉砕した硫酸カルシウム・2水和物 : 10 g の混合物を粒剤の周囲に均一に被覆した。バインダーとしては PEG 4000 13 % 水溶液を若干量使用した。コーティング粒剤を乾燥後再び遠心流動コーティング機に投入し、チタニア (TiO₂, 200 メツシュ以下) 35 g、タルク 5 g の混合物を PEG 6000 10 % 水溶液を添加しつつ粒子の周囲に均一に被覆し、更に水分が 3 % 以下になるまで乾燥した。このようにして得た粒度 0.5 ~ 1.0 mm の粒剤 (約 1.2 kg) の酵素の力価はプロテアーゼについては 18 n Katal、α アミラーゼについては 8,500 Lj/g であった。

なお、 α -アミラーゼの液化力の測定はJISK 7001の液化用アミラーゼ試験法に準じて行つた。

比較例 1

複合酵素粒剤の仕上り組成が実施例 1 と同様となるように下記

プロテアーゼ API 含有酵素粉末 (酵素力価
95 n Katal/㍑) : 208g

リパーゼ含有酵素粉末 (力価 47 u/㍑)
: 300g

硫酸ナトリウム・10水和物 : 280g

クエン酸ソーダ・2水和物 : 83g

ポリオキシエチレンラウリルエーテル粉末
: 64g

硫酸カルシウム・2水和物 : 25g

大豆蛋白粉末 : 50g

の原料を混合し、奈良機械製混合造粒機に投入して若干の蒸留水を加え造粒した。乾燥後チタニア 35 g、タルク 5 g の混合粉末を PEG 6000、10 % 水溶液 100 g と共に粒剤の周囲に均一に

/㍑、 α -アミラーゼについて 7500 Lj/g であつた。

〔発明の効果〕

- (1) 本発明の複合酵素粒剤は、プロテアーゼを含有する核のまわりに、他の酵素、すなわちリパーゼ、アミラーゼ等を含有する層状の部分を形成し、プロテアーゼが他の酵素と容易に接触しない構造としたものであり、プロテアーゼ粉末あるいは濃縮液を用いて粒状体に造粒し、次にこの粒状体を核として他の酵素を周囲に層状に付着させることにより製造することができる。このような製造法によればプロテアーゼと他の酵素との接触が可及的に避けられるため、酵素粒剤製造時におけるリパーゼ、アミラーゼのプロテアーゼによる分解が実質的に防止できる。
- (2) 本発明の複合酵素粒剤は、プロテアーゼと他の酵素とが容易に接触しない構造となつて

被覆乾燥した。このようにして得た粒剤の酵素の力価はプロテアーゼについて 16.5 n Katal/㍑、リパーゼについて 7 u/㍑であつた。

比較例 2

複合酵素粒剤の仕上り組成が実施例 2 と同様となるように下記

プロテアーゼ API-21 含有酵素粉末 (酵素力価 95 n Katal/㍑) : 246g

α -アミラーゼ含有酵素粉末 (液化力 28000 Lj/g) : 400g

硫酸ナトリウム・10水和物 : 444g

クエン酸ソーダ・2水和物 : 30g

微粉砕した硫酸カルシウム・2水和物 : 45g

大豆カゼイン : 25g

の原料を混合し、奈良機械社製混合造粒機に投入して若干の蒸留水を加え蒸留した。乾燥後、チタニア 35 g、タルク 5 g の混合粉末を PEG 6000、10 % 水溶液 100g と共に粒剤の周囲に均一に被覆し乾燥した。このようにして得た粒剤の酵素の力価はプロテアーゼについて 17 n Katal

ることが防止できる。

- (3) プロテアーゼを含む核部分と他の酵素を含む殻部分とを別々に造粒するため、各酵素の安定保存に最適な条件で造粒することが可能であり、複合酵素粒剤の品質保持が図られる。
- (4) 本発明の複合酵素粒剤では、人体粘膜に対し炎症を起す可能性のあるプロテアーゼが核部内にあり、その周囲を他の酵素を含有する厚い層で被っているため、通常の取扱いでプロテアーゼが発慮することは全くなく安全衛生上極めて望ましい。

代理人弁理士(8107) 佐々木 清 隆

(ほか3名)

